

CURING EPOXY RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP2000143939
Publication date: 2000-05-26
Inventor(s): ONUMA YOSHINOBU
Applicant(s): YUKA SHELL EPOXY KK
Requested Patent: ☐ JP2000143939
Application Number: JP19980327788 19981118
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L63/00; C09J163/00
EC Classification:
Equivalents: JP3415047B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curing epoxy resin composition which gives a cured product which has excellent heat resistance, electric properties, and weatherability by curing it with heat or active energy ray, and is useful as coating material, printing ink, sealing material, resist ink, adhesive, molding material, casting material, and other electric insulating materials.

SOLUTION: This composition is obtained by incorporating (a) 90 pts.wt. of a hydrogenated epoxy resin obtained by hydrogenating an aromatic epoxy resin, (b) 10-90 pts.wt. of a alicyclic epoxy resin obtained by epoxidizing a cycloolefin, and (c) 0.01-200 pt(s).wt. of a curing agent for an epoxy resin selected from a group consisting of an acid anhydride and a cationic initiator which generates a cationic species or Lewis acid by heat or active energy beam.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143939

(P2000-143939A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 0 2
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-327788

(22) 出願日 平成10年11月18日 (1998.11.18)

(71) 出願人 000246239

油化シエルエポキシ株式会社

東京都港区西麻布4丁目17番30号

(72) 発明者 大沼 吉信

三重県四日市市塩浜町1番地 油化シエル

エポキシ株式会社開発研究所内

(74) 代理人 100078503

弁理士 中本 宏 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】塗料、印刷インキ、封止材、レジストインキ、接着剤、成形材料、注型材料及びその他の電気絶縁材料として有用な、熱硬化又は活性エネルギー線硬化により、耐熱性、電気特性及び耐候性に優れた硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(a) 芳香族エポキシ樹脂を水素化して得られる水素化エポキシ樹脂90重量部、(b) シクロオレフィンのエポキシ化して得られる環状脂肪族エポキシ樹脂10～90重量部、(c) 酸無水物類及び熱又は活性エネルギー線によりカチオン種又はルイス酸を発生するカチオン重合開始剤からなる群から選ばれたエポキシ樹脂用硬化剤0.01～200重量部を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 芳香族エポキシ樹脂を水素化して得られる水素化エポキシ樹脂90重量部、(b) シクロオレフィンをエポキシ化して得られる環状脂肪族エポキシ樹脂10～90重量部、(c) 酸無水物類及び、熱又は活性エネルギー線によりカチオン種又はルイス酸を発生するカチオン重合開始剤からなる群から選ばれるエポキシ樹脂用硬化剤0.01～200重量部を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記水素化エポキシ樹脂は、芳香環の水素化率が85%以上でエポキシ基の損失率が20%以下であり、かつ全塩素の含有量が0.3重量%以下である、請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 前記水素化エポキシ樹脂は、芳香族エポキシ樹脂をエーテル系溶剤に溶解し、ロジウム又はルテニウムをグラファイトに担持した触媒の存在下、加圧下に水素化して得られた水素化エポキシ樹脂である、請求項1又は請求項2に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記水素化エポキシ樹脂は、エポキシ当量が150～300g/e.q.の範囲内のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂を水素化して得られる液状エポキシ樹脂である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 前記環状脂肪族エポキシ樹脂は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレートである、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 前記エポキシ樹脂用硬化剤が無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸又は芳香族オニウム塩から選ばれる硬化剤である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、印刷インキ、封止材、レジストインキ、接着剤、成形材料、注型材料及びその他の電気絶縁材料として有用な、熱硬化又は活性エネルギー線硬化により、耐熱性、電気特性及び耐候性に優れた硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、エポキシ化合物の熱硬化あるいは活性エネルギー線硬化によるカチオン硬化技術は公知であり、各種エポキシ化合物、各種硬化剤及びカチオン硬化開始剤の材料が広く市販されている。エポキシ化合物としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂などの芳香族エポキシ樹脂、シクロオレフィンの過酢酸酸化により得られる3,4-エ

ポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート等の環状脂肪族エポキシ樹脂あるいは水添ビスフェノールA等のアルコール類をエポキシ化して得られるアルコール型エポキシ樹脂などがある。

【0003】電気用途においては、近年、電気機器の小型化により電気回路の多層化、高密度化が進んでいる。これに伴いそれに使用されるエポキシ樹脂に対しては、低誘電率化、耐アーク性、耐トラッキング性が要求されている。これらの電気特性向上のためには、芳香族エポキシ樹脂よりも、芳香環を持たない環状脂肪族エポキシ樹脂あるいはアルコール型エポキシ樹脂が有利であることは公知である。しかしながら、環状脂肪族エポキシ樹脂の硬化物は脆く、衝撃強度や金属等への接着強度が大きく不足している。また、水添ビスフェノールA等のアルコールをエポキシ化させたアルコール型エポキシ樹脂は、その製造上、製品中に多量の塩素が残存しやすく、電気絶縁性の低下、誘電率、誘電正接値の上昇等、電気特性の著しい劣化を招く。さらに、耐熱性も上記芳香族エポキシ樹脂と比べてかなり低下する。

【0004】また、塗料用途においては、上記芳香族エポキシ樹脂は耐候性に劣るため、耐候性を要求される用途には上記環状脂肪族エポキシ樹脂又はアルコール型エポキシ樹脂が用いられる。しかし、環状脂肪族エポキシ樹脂の塗膜は脆く、耐衝撃性や基材への密着性に著しく劣る。また一方、水添ビスフェノールA等のアルコール類をエポキシ化して得られるアルコール型エポキシ樹脂は、前述したように多量の塩素を含有するため、高信頼性を要求される用途には不向きである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題を解決し、塗料、印刷インキ、封止剤、レジスト、接着剤、成形材料、注型材料及び電気絶縁材料として有用な、熱硬化又は活性エネルギー線硬化により耐熱性、電気特性及び耐候性に優れた硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、これらの目的を達成できる硬化性エポキシ樹脂組成物を見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は、

(1) (a) 芳香族エポキシ樹脂を水素化して得られる水素化エポキシ樹脂10～90重量部、(b) シクロオレフィンをエポキシ化して得られる環状脂肪族エポキシ樹脂10～90重量部、(c) 酸無水物類及び熱又は活性エネルギー線によりカチオン種又はルイス酸を発生するカチオン重合開始剤からなる群から選ばれるエポキシ樹脂用硬化剤0.01～200重量部を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0007】(2) 本発明の前記水素化エポキシ樹脂は、

芳香環の水素化率が85%以上で、エポキシ基の損失率が20%以下であり、かつ全塩素の含有量が0.3重量%以下である、硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

(3) 本発明の前記水素化エポキシ樹脂は、芳香族エポキシ樹脂をエーテル系溶剤に溶解し、ロジウム又はルテニウムをグラファイトに担持した触媒の存在下、加圧下に水素化して得られた水素化エポキシ樹脂である、硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0008】(4) 前記水素化エポキシ樹脂は、エポキシ当量が150~300g/eq. の範囲内のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂を水素化して得られる液状エポキシ樹脂である、硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

(5) 前記環状脂肪族エポキシ樹脂は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートである、硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

(6) 本発明の前記エポキシ樹脂用硬化剤が無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸又は芳香族オニウム塩から選ばれるものである、硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(a) 成分：水素化エポキシ樹脂

本発明における(a)成分の水素化エポキシ樹脂は、芳香族エポキシ樹脂を水素化反応して得られる脂環式エポキシ樹脂である。この水素化エポキシ樹脂は、芳香環の水素化率が85%以上で、エポキシ基の損失率が20%以下であり、かつ全塩素の含有量が0.3重量%以下のエポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂中の芳香環の水素化率は、芳香環が脂肪族環に変化した割合であり、核磁気共鳴分析により求められる。

【0010】エポキシ基の損失率は、エポキシ樹脂が水素化分解された割合であり、過塩素酸により滴定することにより、エポキシ基の損失率を求めることができる。また、全塩素とは、エポキシ樹脂中に含有する有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、ピフェニルナトリウムでエポキシ樹脂中の塩素を反応させた後、硝酸銀で滴定することにより求められる。

【0011】芳香環の水素化率が85%未満であると、エポキシ樹脂硬化物の電気特性及び耐候性が大きく低下するため好ましくない。また、エポキシ基の損失率が20%を越えると、そのエポキシ樹脂硬化物の耐熱性や機械的物性が極端に低下するため好ましくない。更に、全塩素含有量が0.3重量%を越えると、電気特性及び耐湿性が低下するため、電気・電子材料用エポキシ樹脂として使用するには好ましくない。

【0012】(水素化エポキシ樹脂の製造方法) 本発明

の(a)成分の水素化エポキシ樹脂は、芳香族エポキシ樹脂を触媒の存在下、加圧下で選択的に水素化反応を行うことにより得られる。芳香族エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル及びビスフェノールSのジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂及びヒドロキシベンズアルデヒドフェノールノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型のエポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタンのグリシジルエーテル、テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル及びエポキシ化ポリビニルフェノール等の多官能型のエポキシ等が挙げられる。

【0013】これらの中で、エポキシ当量が150~300g/eq. の範囲内のビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールF型エポキシ樹脂が低粘度及び水素化の容易さという点で好ましい。

【0014】本発明における(a)成分の水素化エポキシ樹脂の製造方法は、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系の有機溶剤を用いて、ロジウム又はルテニウムをグラファイト(六方晶結晶の黒鉛)に担持した触媒の存在下、芳香環を選択的に水素化する。グラファイトとしては表面積が10m²/g以上、400m²/g以下の範囲の担体を用いる。反応は、圧力1~30MPa、温度30~150℃、時間1~20時間の範囲内で行う。反応終了後、触媒を濾過により除去し、減圧でエーテル系有機溶剤が実質的になくなるまで留去し、水素化エポキシ樹脂を得る。

【0015】本発明における(b)成分は、シクロオレフィンエポキシ化して得られる環状脂肪族エポキシ樹脂である。

【0016】本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、(a)成分の芳香族エポキシ樹脂を水素化して得られる水素化エポキシ樹脂10~90重量%に対して、(b)成分の環状脂肪族エポキシ樹脂を90~10重量%の割合で、硬化物の耐熱性を向上させるために用いる。この(b)成分の環状脂肪族エポキシ樹脂が10重量%未満であると硬化物の耐熱性改良効果が減少し、また、90重量%を越えると硬化物が脆くなるため好ましくない。

【0017】(b)成分の環状脂肪族エポキシ樹脂は、分子量が100以上、好ましくは120以上、2000以下、好ましくは1000以下であり、脂肪族環にエポキシ基が結合している化合物である。分子量が小さすぎると環状脂肪族エポキシ化合物の揮発性が高く、作業環境や塗工時の加工特性を著しく悪化させる。分子量が大きすぎると組成物の粘度が高くなるため、所定形状に注型、成形あるいは均一に塗工することが困難となる。

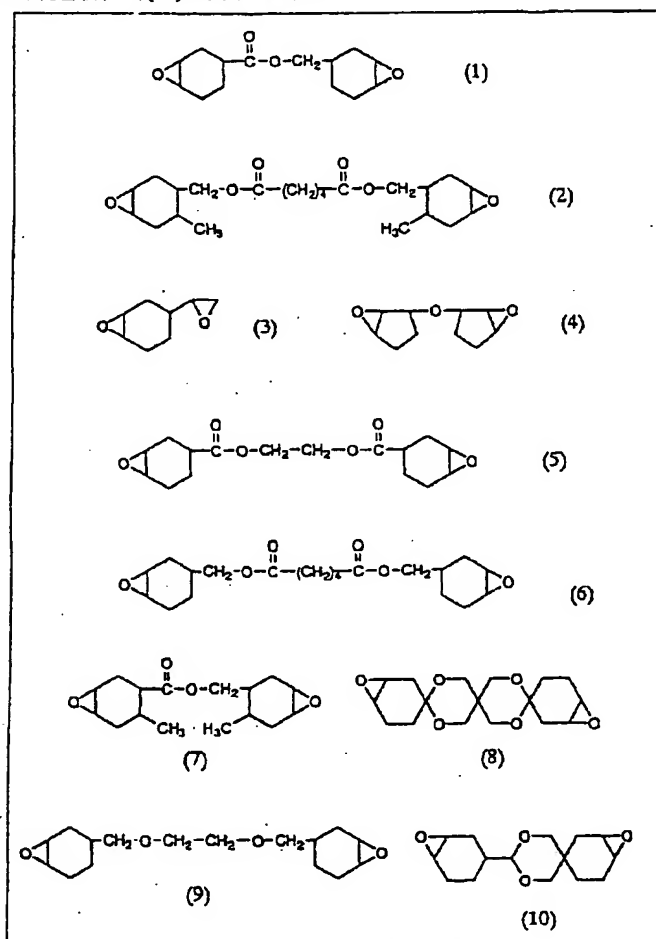
【0018】環状脂肪族エポキシ樹脂の具体例としては、表1に示した式(1)で表される化合物(例えば、油化シェルエポキシ社製、エビコート171など)、式

(2) で表される化合物 (例えば、旭チバ社製、アラルダイトCY178)、式(3) で表される化合物 (例えば、チッソ社製、チッソノックス206など)、式(4) で表される化合物 (例えば、チッソ社製、チッソノックス205など)、式(5) で表される化合物、式(6) で表される化合物、式(7) で表される化合物、式(8) で表される化合物、式(9) で表される化合物、式(10)で表される化*

* 合物などが例示され、これらの中で式1で示される、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが、本発明組成物の低粘度化及び耐熱性の向上効果という点で好ましい。

〔0019〕

〔表1〕



〔0020〕(c) 成分：エポキシ樹脂用硬化剤

本発明の(c)成分のエポキシ樹脂用硬化剤は、公知の酸無水物類又はカチオン重合開始剤から選ばれる硬化剤を用いることができる。例えば、酸無水物類としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の芳香族酸無水物類、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水メチルエンドエチレンテトラヒドロフタル酸、無水トリアルキルテトラヒドロフタル酸等の環状脂肪族酸無水物が挙げられる。これらの中で、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸を使用するのが、本発明組成物の耐候性が向上する点で好ましい。

〔0021〕また、本発明組成物の酸無水物に硬化を促進する目的で、硬化促進剤を配合することができる。硬化促進剤の例としては、3級アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン化合物類又はこれらの塩類である。酸無水物類の使用割合は、(a)成分と(b)成分のエポキシ樹脂の総和に対して、20~200重量部の範囲内である。カチオン重合開始剤としては、活性エネルギー線によりカチオン種又はルイス酸を発生する活性エネルギー線カチオン重合開始剤、又は熱によりカチオン種又はルイス酸を発生する熱カチオン重合開始剤を用いることができる。

〔0022〕活性エネルギー線カチオン重合開始剤としては、米国特許第3379653号に記載されたような金属フ

ルオロ硼素錯塩及び三弗化硼素錯化合物；米国特許第3586616号に記載されたようなビス（ヘルフルオルアルキルスルホニル）メタン金属塩；米国特許第3708296号に記載されたようなアリアルジアゾニウム化合物；米国特許第4058400号に記載されたようなVⅠa族元素の芳香族オニウム塩；米国特許第4069055号に記載されたようなVⅠa族元素の芳香族オニウム塩；米国特許第4068091号に記載されたようなⅠⅠa～VⅠa族元素のジカルボニルキレート；米国特許第4139655号に記載されたようなチオピリリウム塩；米国特許第4161478号に記載されたようなMF₃陰イオン（ここでMは、アンチモン及び砒素から選択される）の形のVⅠb族元素；米国特許第4231951号に記載されたようなアリアルスルホニウム錯塩；米国特許第4256828号に記載されたような芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩；W. R. Wattらによって「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス（Journal of Polymer Science）、ポリマー・ケミストリー（Polymer Chemistry）版」、第22巻、1789頁（1984年）に記載されたようなビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドービス-ヘキサフルオロ金属塩（例えば、リン酸塩、砒酸塩、アンチモン酸塩等）の一種以上が包含される。

【0023】好ましい陽イオン系活性エネルギー線カチオン重合開始剤には、アリアルスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム又はヨードニウム塩並びにⅠⅠ族、VⅠ族及びVⅠ族元素の芳香族オニウム塩が包含される。これらの塩のいくつかは、FX-512（3M社）、UVR-6990及びUVR-6974（ユニオン・カーバイド（Union Carbide）社）、UVE-1014及びUVE-1016（ジェネラル・エレクトリック（General Electric）社）、KI-85（デグッサ（Degussa）社）、SP-150及びSP-170（旭電化社）並びにサンエイドSI-60L、SI-80L及びSI-100L（三新化学工業社）として商品として入手できる。

【0024】熱カチオン重合開始剤としては、トリフル酸（Triflic acid）塩、三弗化硼素エーテル錯化合物、三弗化硼素等のようなカチオン系又はプロトン酸触媒が用いることができる。好ましい熱カチオン重合開始剤としては、トリフル酸塩であり、例としては、3M社からFC-520として入手できるトリフル酸ジエチルアンモニウム、トリフル酸トリエチルアンモニウム・トリフル酸ジイソプロピルアンモニウム、トリフル酸エチルシイソプロピルアンモニウム等（これらの多くはR.R.A1mによって1980年10月発行のモダン・コーティングス（Modern Coatings）に記載されている）がある。

【0025】また一方、活性エネルギー線カチオン重合開始剤としても用いられる芳香族オニウム塩のうち、熱によりカチオン種を発生するものがあり、これらも熱カチオン重合開始剤として用いることができる。例としては、サンエイドSI-60L、SI-80L及びSI-100L（三新化学工業社）がある。これらのカチオン重合開始剤の中で、芳

香族オニウム塩が、取り扱い性及び潜在性及び硬化性のバランスに優れるという点で好ましい。カチオン重合開始剤の使用量は、（a）成分の水素化エポキシ樹脂と（b）成分の環状脂肪族エポキシ樹脂の混合物100重量部に対して、0.01～15重量％、より好ましくは0.1～10重量％の量で添加するのが好ましい。

【0026】（任意成分）本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて次の成分を添加配合することができる。

10 (1) 粉末状の補強剤や充填剤、例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩、ケイソウ土粉、塩基性ケイ酸マグネシウム、焼成クレイ、微粉末シリカ、溶融シリカ、結晶シリカなどのケイ素化合物、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、その他、カオリン、マイカ、石英粉末、グラファイト、二硫化モリブデン等、さらに繊維質の補強剤や充填剤、たとえばガラス繊維、セラミック繊維、カーボンファイバー、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ボロン繊維、ポリエステル繊維及びポリアミド繊維等である。これらは本発明の組成物100重量部に対して、10～900重量部配合される。

【0027】(2) 着色剤、顔料、難燃剤、例えば二酸化チタン、鉄黒、モリブデン赤、紺青、群青、カドミウム黄、カドミウム赤、三酸化アンチモン、赤燐、ブロム化合物及びトリフェニルホスフェイト等である。これらは本発明の組成物100重量部に対して、0.1～20重量部配合される。

30 【0028】(3) さらに、最終的な塗膜、接着層、成形品などにおける樹脂の性質を改善する目的で種々の硬化性モノマー、オリゴマー及び合成樹脂を配合することができる。例えば、モノエポキシ等のエポキシ樹脂用希釈剤、フェノール樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂等の1種又は2種以上の組み合わせを挙げることができる。これら樹脂類の配合割合は、本発明の樹脂組成物の本来の性質を損なわない範囲の量、すなわち本発明の組成物100重量部に対して、50重量部以下が好ましい。

40 【0029】本発明の組成物及び任意成分の配合手段としては、加熱溶融混合、ロール、ニーダーによる溶融混練、適当な有機溶剤を用いての湿式混合及び乾式混合等が挙げられる。

【0030】本発明の組成物は、酸無水物類又は熱カチオン重合開始剤を用いた場合は、熱により、また、活性エネルギー線カチオン重合開始剤を用いた場合は、活性エネルギー線硬化される。酸無水物硬化の場合は、エポキシ基と酸無水物が反応する温度以上で、熱カチオン重合の場合は、通常、その熱カチオン重合開始剤がカチオン種やルイス酸の発生を開始する温度以上で行われ

る。両方とも通常50～200℃にて実施される。活性エネルギー線硬化の場合は、適当な活性エネルギー線として、高、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる2000～7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線を使用する。

【0031】活性エネルギー線への暴露は、活性エネルギー線の強度によるが、通常は0.1～数十秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗装物や注型物についてはそれ以上の時間をかけるのが好ましい。活性エネルギー線照射後0.1～数分後には、ほとんどの組成物はカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために加熱を併用することも場合によっては好ましい。

【0032】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。なお、各例中の部は重量部を意味する。

【0033】(水素化エポキシ樹脂の製造例)

製造例1

攪拌機及び温度計を備えた500ミリリットルのオートクレープ内にエビコート828EL(商品名、油化シェールエポキシ社製：ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、全塩素含有量：0.161重量%、エポキシ当量：186g/eq.)を100g、テトラヒドロフランを100g及び、5重量%ロジウム/95重量%グラファイト(グラファイトの表面積：130m²/g)触媒5gを仕込み、水素圧力7Mpa、温度50℃、攪拌数500～800rpmの条件を保持しながら、3時間還元反応を行った。反応終了後、冷却し、触媒を濾別した後、テトラヒドロフランをエバポレーターにて減圧下、温度50℃で留去させて、無色透明液体の水素化エポキシ樹脂98.5gを得た。この水素化エポキシ樹脂の全塩素含有量は0.168重量%、E型粘度計より求めた25℃での粘度が1.6Pa・s、過塩素酸滴定法により求めたエポキシ基の損失率は8.0%、核磁気共鳴分析により求めた芳香環の水素化率は、ほぼ100%であった。

【0034】製造例2

攪拌機及び温度計を備えた500ミリリットルのオートクレープ内にエビコート807(商品名、油化シェールエポキシ社製：ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、全塩素含有量：0.186重量%、エポキシ当量：171g/eq.)を100g、テトラヒドロフランを100g及び、5重量%ロジウム/95重量%グラファイト(グラファイトの表面積：130m²/g)触媒5gを仕込み、水素圧力7Mpa、温度50℃、攪拌数500～800rpmの条件を保持しながら、3時間還元反応を行った。反応終了後、冷却し、触媒を濾別した後、テトラヒドロフランをエバポレーターにて減圧下、

温度50℃で留去させて、無色透明液体の水素化エポキシ樹脂97.2gを得た。この水素化エポキシ樹脂の全塩素含有量は0.187重量%、E型粘度計より求めた25℃での粘度が0.45Pa・s、過塩素酸滴定法により求めたエポキシ基の損失率は5.3%、核磁気共鳴分析により求めた芳香環の水素化率は、99%であった。

【0035】実施例1

製造例1により得られた水素化エポキシ樹脂50部、エビコート171(商品名、油化シェールエポキシ社製：3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)50部、リカシッドMH-700(商品名、新日本理化学社製：無水メチルテトラヒドロフタル酸)100部及びSA-102(商品名、サンアプロ社製：1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7とオクチル酸との塩)1部を均一になるよう、50℃の温度で充分攪拌混合した後、減圧脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。次いで、上記組成物を型内に流し込み、100℃で4時間、さらに150℃で6時間オープン中で硬化することにより試験片を得、各種の物性測定を行った。結果を表2に示す。

【0036】尚、これらの試験方法を以下に記載する。熱変形温度は、ASTM D-648に示されている方法にて試験を行った。耐衝撃性は、ASTM D-256に示されているアイゾット衝撃試験(ノッチ付)にて試験した。電気特性は、誘電率、誘電正接及び体積抵抗率につき、JIS K6911に示されている試験方法により測定した。

【0037】実施例2

水素化エポキシ樹脂を製造例2により得られた水素化エポキシ樹脂50部に変える以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0038】実施例3

製造例1により得られた水素化エポキシ樹脂50部、エビコート171 50部を50℃に加熱し、これにカチオン重合開始剤としてサンエイDSI-100L(商品名、三新化学工業社製：芳香族スルホニウム塩系カチオン重合開始剤)1部を添加し、均一になるよう充分攪拌混合し、減圧脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。次いで、組成物を型内に流し込み、90℃で2時間、さらに180℃で1時間オープン中で硬化することにより試験片を得、各種の物性測定を行った。結果を表2に示す。

【0039】また、塗膜物性試験として、デュボン衝撃試験、エリクセン試験及び耐候性試験を行った。各試験片の作成は、上記組成物100部に、さらに酸化チタン30部を加え、3本ロールミルで混練したものをリン酸亜鉛処理した軟鋼板に、アブリケータにより膜厚が約50ミクロンとなるように塗布し、90℃で2時間、さら

に180℃で1時間オープン中で硬化することにより行った。デュボン衝撃試験は、デュボン衝撃試験機により、撃芯1/2インチ、加重1kgを用い、塗膜に亀裂等の異常が出る高さを測定した。エリクセン試験は、エリクセン試験機を用い、塗膜にひび、亀裂や塗膜の基材からのはがれ等の、異常が発生した押し出し距離を測定した。耐候性試験は、キセノンテスター(島津製作所)による500及び1000時間処理後の光沢保持率を測定した。当然、光沢保持率(%)の高いものは耐候性に優れる。

【0040】実施例4

水素化エポキシ樹脂を製造例2により得られた水素化エポキシ樹脂50部に変える以外は、実施例3と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0041】実施例5、6

*

* 水素化エポキシ樹脂と環状脂肪族エポキシ樹脂の割合を表2のように変える以外は、実施例3と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0042】比較例1～3

エポキシ樹脂として、比較例1ではHBE-100(商品名、新日本理化学社製：水添ビスフェノールAから得られたジグリシジルエーテル、全塩素含有量：4.98重量%、エポキシ当量：216g/eq.)100部を用い、比較例2ではエビコートE-171を100部用い、また比較例3ではエビコートE-828ELを100部を、それぞれ用いる以外は、実施例3と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0043】

(表2)

	実施例			比較例		
	1	2	3	4	5	6
配合量(部)						
エポキシ樹脂						
製造例1	50		50		80	20
製造例2		50		50		
HBE-100						
エビコート171	50	50	50	60	20	80
エビコート828EL						
エポキシ樹脂用硬化剤						
リカソッドMF-700/SA-102	100/1	105/1	—	—	—	—
SI-100L	—	—	—	—	—	—
熱硬化温度(℃)	158	153	130	124	94	167
耐衝撃性	2.7	2.8	2.5	2.7	3.6	2.0
アイソット衝撃強度(kgf·cm/cm)						
耐薬液性	—	—	>50	>50	>50	40
デュボン衝撃(㎝)	—	—	>1	>1	>1	3
エリクセン(㎜)	—	—	74	77	80	68
耐薬性	—	—	66	64	70	44
光沢保持率(%) 600時間						
1000時間						
電気特性						
体積抵抗率(Ω·cm, at 23℃)	1.2×10 ¹¹	1.4×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	1.4×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	1.2×10 ¹¹
誘電率 50Hz	2.90	2.94	3.11	3.13	3.09	3.32
1MHz	2.72	2.73	3.03	3.05	2.97	3.22
誘電正接 50Hz(×10 ⁻³)	1.40	1.33	0.40	0.42	0.42	0.34
1MHz(×10 ⁻³)	1.07	1.01	1.76	1.77	1.76	1.76

〔0044〕

〔発明の効果〕本発明の、水素化エポキシ樹脂、シクロオレフィンをエポキシ化して得られる環状脂肪族エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂用硬化剤からなる組成物は、その硬化物が、耐熱性、電気特性及び耐候性に非常に優れ、さらに耐衝撃性、可撓性及び接着強度等の特性をバ＊

＊ランス長く備えた硬化物であるので、広範な用途に応用展開が可能である。特に、電気絶縁材、注型電子・電気部品、電子・電気部品用接着剤及び半導体封止剤等の電気・電子分野、及び耐候性塗料、コーティング剤等の用途において有利に使用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CD02X CD20W E8106 EF126
EV296 FD010 FD146 GH01
GJ01 GP03 GQ01 GQ05
4J040 EC061 EC261 EC262 EC301
GA11 HA326 HB06 HB47
HC14 HD39 HD43 KA12 KA13
KA16